# Ueber eine neue Mikrowage und über Mikro-Elektroanalyse.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

von

**Hans Fr. Möller**
aus Hamburg.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

**Halle a. S.**
Druck von Wilhelm Knapp.
1914.

Dekan: Prof. Dr. Heffter.
Referent: Geh. Hofrat Prof. Dr. Gattermann.

Meinen lieben Eltern.

## Inhaltsverzeichnis.


Seite

I. Eine neue Mikrowage . . . . . 1
1. Einleitung . . . . . 1
2. Beschreibung der neuen Wage . . . . . 3
a) Wagekasten . . . . . 3
b) Eigentliche Wage . . . . . 4
3. Ausführung einer Wägung . . . . . 11
4. Eichung der Mikrowage . . . . . 12
5. Zusammenfassung . . . . . 17

II. Ueber Mikro-Elektroanalyse . . . . . 18
1. Herstellung des Elektrolyten . . . . . 19
2. Rührung des Elektrolyten . . . . . 22
3. Ausspülung des Elektrolyten . . . . . 23
4. Elektrodenform . . . . . 24
5. Elektrodenbehandlung . . . . . 25
6. Apparatur . . . . . 28
7. Analysenbeispiele . . . . . 32
a) Kupfer aus schwefelsaurer Lösung . . . 32
b) Kupfer aus salpetersaurer Lösung . . . 33
c) Silber aus salpetersaurer Lösung . . . 35
d) Quecksilber aus salpetersaurer Lösung . 36
8. Zusammenfassung . . . . . 37

# Eine neue Mikrowage.

## 1. Einleitung.

Die erste Mikrowage ist wohl die im Jahre 1886 von Warburg und Ihmori[1]) konstruierte. Sie steht an Empfindlichkeit — und das ist neben der zulässigen Höchstbelastung die Hauptsache — den heutigen Konstruktionen bedeutend nach. Es läßt sich mit diesem Instrumente, einer Balkenwage aus dünnen Quarzstäben mit angekitteten Rasiermesserschneiden, als geringstes Gewicht $1 \cdot 10^{-5}$ g feststellen, eine Größe, die die neuerdings von der Firma Kuhlmann[2]) in den Handel gebrachte Wage bei ganz bedeutend höheren Belastungen, nämlich bis zu 10 g, ebenfalls zu erkennen erlaubt. Diese ist eine verfeinerte Analysenwage, die sich äußerlich, mit Ausnahme ihrer Kleinheit, kaum von einer solchen unterscheidet. Auch wird der zu wägende Gegenstand mit Gewichten tariert, während bei der Warburgschen Wage der von der Belastung erzeugte Ausschlag mit Spiegel und Skala abgelesen wird.

Salvioni[3]) spannte einen Quarzfaden an einem Ende wagerecht ein und beobachtete mit Hilfe des Mikroskops die Ausschläge, die das am freien Ende befindliche Schälchen bei ver-

---

1) Wiedemanns Annalen **27**, 481 (1886).
2) Gebrüder Kuhlmann, Hamburg 22.
3) Il nuovo Cimento **3** (5), 386. — Naturwissenschaftliche Rundschau **17**, 504. — Centralblatt II, 1150 (1902).

schiedenen Belastungen verursachte. Diese Methode zeichnet sich, wie auch die Warburgsche, durch einen Vorteil aus, der praktisch sehr ins Gewicht fällt, nämlich, daß die Ausschläge den Belastungen innerhalb der Fehlergrenze proportional sind. Die Empfindlichkeit ist etwa die gleiche wie bei der Warburgschen Wage. Salvioni verwandte als erster die Elastizität zu Mikrowägungen, und zwar wirkt sie wie bei der gewöhnlichen Federwage der Schwere des Gegenstandes entgegen.

Ein Jahr später beschrieben Nernst und Riesenfeld[1]) die erste Torsionsmikrowage, die sich, nachdem Brill[2]) und Donan[3]) noch einige Vorschläge zu recht wesentlichen Verbesserungen angegeben hatten, in den meisten Laboratorien, in denen quantitativ mikrochemisch gearbeitet wird, eingeführt hat. Sie besteht im wesentlichen aus einem Quarzfaden, der an die Enden einer Messinggabel gekittet ist. Er trägt, ebenfalls mit Kitt befestigt, als Wagebalken einen dünnen Glasstab, dessen Ende umgebogen ist und den Zeiger bildet, der auf einer versilberten Skala spielt. Auf der anderen Seite hält diesem das Schälchen das Gleichgewicht. Wenn der Torsionswinkel von $15^0$ nicht überschritten wird, so besteht auch hier Proportionalität zwischen Belastung und Ausschlag. Die Empfindlichkeit dieser Wage hat die untere Grenze $5 \cdot 10^{-6}$ g, bei einer Maximalbelastung von etwa 2 mg. Im Gegensatz zur Salvionischen Wage wirken

---

1) Ber. **36**, 2086, Zentralblatt II, 520 (1903).
2) Ber. **38**, 140, Zentralblatt I, 625 (1905).
3) Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, Wiesbaden 1911, S. 13.

hier der Schwere des Gegenstandes zwei Kräfte entgegen: außer der Torsionselastizität noch die Verschiebung des Schwerpunktes aus seiner Ruhelage. Wenn der Faden äußerst dünn gewählt wird, so kommt die Torsion gegenüber der anderen Kraft kaum noch in Betracht, so daß wir es dann mit einer gewöhnlichen Balkenwage zu tun haben, bei der die Schneide durch einen Quarzfaden ersetzt ist.

Steele und Grant[1]) benutzten die Schwere der Luft, die in einem Glaskügelchen eingeschlossen ist, als Gegengewicht. Daß bei dieser Wage der ganze Wagekasten evakuiert werden muß, dürfte ihre Anwendung einschränken. Sie ist das genaueste Instrument in dieser Empfindlichkeitslage, denn sie erlaubt, $1 \cdot 10^{-7}$ g bei einer Belastung von 0,1 g mit Sicherheit zu erkennen. Sie arbeitet wie die Kuhlmannsche Wage nach der Kompensationsmethode, nur daß der Gewichtssatz durch das Manometer ersetzt ist. Die von Steele und Grant beschriebene Type A ihrer Wage, die zur Messung äußerst geringer Gewichtsänderungen ($4 \cdot 10^{-9}$ g) dient, kann zum Vergleich nicht herangezogen werden, da hier nur von solchen Wagen die Rede ist, die absolute Gewichte zu ermitteln erlauben.

Die im folgenden beschriebene Wage ist eine Verbesserung der Nernstschen.

## 2. Beschreibung der neuen Wage.

### a) Wagekasten.

Die Wage ist im Kellergeschoß aufgestellt und das Standbrett in die Zimmerwand ein-

1) Proc. of the Royal Soc. London, A. 82, 580.

gelassen. Es besteht aus Schiefer. Holz erwies sich unbrauchbar, denn ein Modell mit geringer Empfindlichkeit (0,01 Skt.[1]) = $5 \cdot 10^{-6}$g) zeigte, wenn es auf einem Holzbrett aufgestellt wurde, im Laufe eines Tages Nullpunktsverschiebungen von 5 bis 8 Skt., während bei dem empfindlichsten Instrument auf Schiefer der Nullpunkt auf 0,1 Skt. konstant blieb.

Auf dem Standbrett ruht mit drei Messingschrauben der Boden des Wagekastens, der am besten auch aus Schiefer hergestellt wird, doch ist dies nicht unumgänglich notwendig, denn es werden auch mit einem Boden aus hartem Holze recht gute Resultate erzielt. Er hat die Abmessungen 20×30 cm und ist 1,6 cm dick. Der Wagekasten ist ein 10×10×20 cm großer, massiver Holzrahmen mit Glasscheiben. Alle Oeffnungen sind mit Tuch abgedichtet, damit das Innere besser trocken gehalten werden kann. An einem Ende befindet sich eine Tür, die ohne Erschütterung zu öffnen ist. Ihr gegenüber besteht die Wand aus einer planparallel geschliffenen Spiegelscheibe, weil sonst die Skala im Fernrohr verschwommen erscheint. Die übrigen Wände sind aus gewöhnlichem Fensterglas.

### b) Eigentliche Wage.

Wie bereits oben erwähnt, tritt an die Stelle der Mittelschneide der Balkenwage bei der Torsionswage (Fig. 1) ein dünner Quarzfaden *a*, an den der Wagebalken angekittet ist. Diesen Faden hält eine Messinggabel *b* von 9 cm Spannweite, die in den Boden eingelassen ist. Die

1) Skt. = Skalenteil.

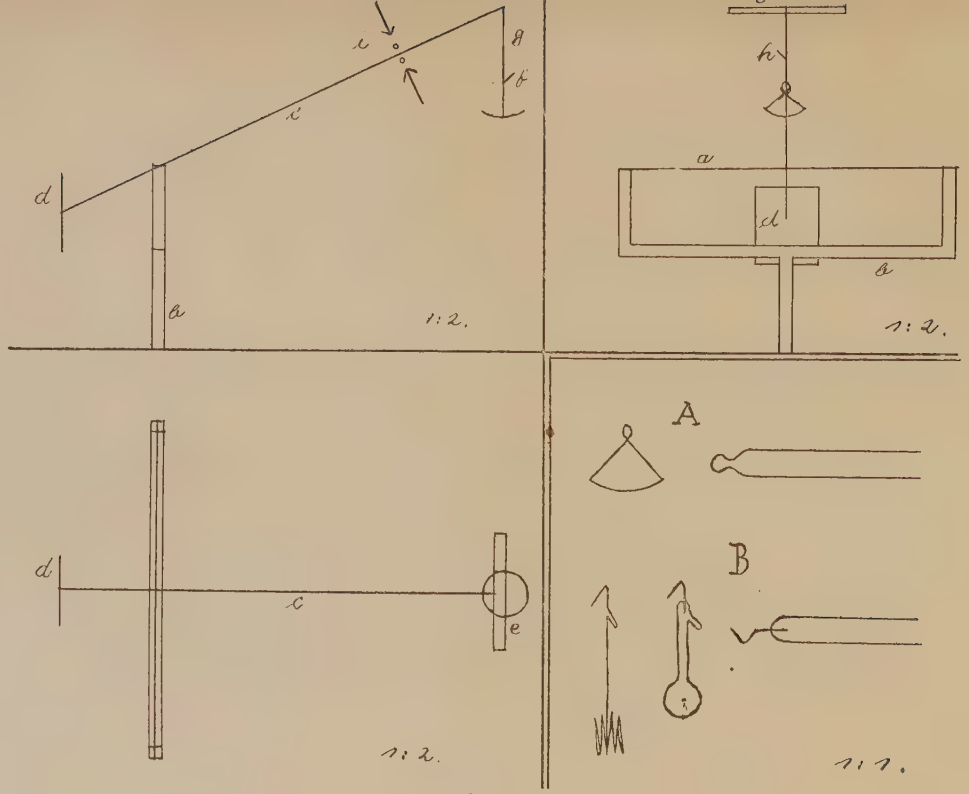


Fig. 1.

Versuche, eine Quarzgabel zu verwenden, scheiterten daran, daß diese bei weitem nicht so gut federt, und daß es daher nicht möglich ist, den Faden so straff einzuspannen, wie dies erforderlich ist. Die Dicke des von W. C. Heraeus in Hanau bezogenen Quarzfadens betrug 12,5 $\mu$ und wurde durch Wägung eines abgemessenen Stückes auf der Mikrowage bestimmt. Als Kitt diente brauner Siegellack, der sich recht gut bewährte, nur muß man Sorge tragen, daß man eine möglichst spröde Sorte hat, die vor allem nicht an heißen Sommertagen merklich weich wird. Eine ganze Reihe von Mißerfolgen war nur auf diesen Grund zurückzuführen. Beim Einkitten des Fadens wurde die Gabel etwas zusammengepreßt, so daß er beim Loslassen leicht gespannt ist. Für den Wagebalken *c* wurde als Material eine Glaskapillare gewählt. Er hatte eine Länge von 13 cm und wog 78 mg. Die Verbindung mit dem Schälchen geschieht durch die weiter unten beschriebene Torsionsschneide, der ein kleiner Spiegel das Gleichgewicht hält. Durch den Quarzfaden ist der Wagebalken in einer Entfernung von 3 cm vom Spiegel unterstützt, so daß der Lastarm 10 cm lang ist. Der Spiegel *d* ist der vierte Teil eines geschliffenen Mikroskopier-Deckglases, das rückseitig versilbert wird. Er wiegt 180 mg. Gewöhnliche Deckgläser sind zu Spiegeln, selbst wenn sie ausgesucht werden, schlecht zu verwenden, da sie die Skala niemals deutlich erkennen lassen.

Die Hauptschwierigkeit beim Bau der Mikrowagen liegt in der Konstruktion der Schneiden, und in dieser Richtung sind bereits die verschiedensten Versuche angestellt worden. Warburg und Ihmori arbeiten mit einer Rasier-

messerschneide auf geschliffenem Quarze als Mittelschneide. Das Wageschälchen hängt an einem Platinhaken, der sehr scharf gebogen sein muß, um das Schälchen stets in der gleichen Entfernung vom Drehpunkt aufzuhängen. Es ist dies sehr wichtig, da die geringste Verschiebung einer Verkürzung oder Verlängerung des Wagebalkens gleichkommt und dadurch ein genaueres Wägen unmöglich macht. Daß bei der Torsionswage der Quarzfaden die Mittelschneide ersetzt, wurde bereits erwähnt. Als Endschneide dient bei der Nernstschen Wage, ähnlich wie bei der Warburgschen, ein Platinhaken. Die Steelesche Wage hat als Mittelschneide einen sorgfältig geschliffenen Quarzblock, der auf einer polierten Quarzplatte ruht, und dessen Herstellung ausführlich beschrieben ist. Mit dieser Schneide lassen sich noch $4 \cdot 10^{-9}$ g nachweisen. Als Endschneiden, die ungleich schwerer zu konstruieren sind, da sie wegen der sonst zu großen Belastung des Wagearmes viel leichter sein müssen, geben die englischen Forscher mehrere Systeme an, von denen sich eines bis zu $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ g brauchen ließ. Als beste Schneide empfehlen sie einen äußerst dünnen Quarzfaden, der an das Ende des wagerecht liegenden Wagebalkens rechtwinklig nach unten angeschmolzen ist und in einen Haken ausläuft. Es sind also Balken und Aufhängung fest miteinander verbunden. Die hierdurch erreichte Konstanz des Nullpunktes entspricht allen Anforderungen. Diese Anordnung ist auch von Bädeker und Donan als zweckmässigste übernommen worden [1]).

---

1) Emich, Lehrbuch der Mikroanalyse, Wiesbaden 1911, S. 13.

Die ersten Versuche wurden mit folgender Schneidenkonstruktion ausgeführt:

Ein gerader Platindraht *a* (Fig. 2 *A*) wurde in das Ende des Wagebalkens eingeschmolzen. An ihm hing mittels zweier dünner Platinhäkchen *b* ein Glasbalken *c*. Das Schälchen wurde von einem weiteren Haken getragen, der in die Mitte des Balkens eingeschmolzen war. Das Gewicht der ganzen Anordnung betrug 41 mg. Mit ihr kann man Gewichte bis $5 \cdot 10^{-7}$ g bestimmen, also etwa zehnmal so genau wie bei Verwendung eines einfachen Platinhakens.

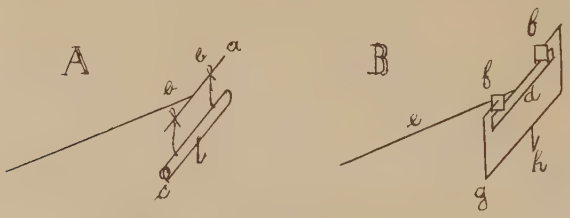


Fig. 2.

Doch auch diese Schneide versagte bei größerer Empfindlichkeit. Daher wurde später eine Stahlschneide, wie sie Fig. 2 *B* zeigt, konstruiert. An den Wagebalken *e* wurde eine Rasiermesserschneide *d* angekittet, die aus einer Giletteklinge ausgebrochen war. Auf dieser ruhte mittels zweier weiterer Schneiden *f* ein U-förmiges Glasstück *g*, das unten den Haken *h* zum Aufhängen des Schälchens trägt. Die Schneide wog 32 mg, sie ließ die doppelte Genauigkeit der vorigen zu. Das Arbeiten mit dieser Schneide ist deshalb schwierig, da sie sehr leicht aus dem Lager fällt, was übrigens bei Mikrowagen ein Mangel aller frei aufliegenden Schneiden ist. Auch

muß verhindert werden, daß sich Rost ansetzt. Ersterem kann dadurch vorgebeugt werden, daß man bei der Herstellung den Schwerpunkt recht tief nach unten verlegt. Ob das Rosten allein auf den Umstand zurückzuführen ist, daß bei diesen Versuchen nur Chlorcalcium als Trockenmittel verwandt wurde, wurde nicht mehr untersucht, da inzwischen die neue Torsionsschneide konstruiert wurde (Fig. 1), die die beiden genannten Mängel nicht aufweist.

Bei dieser gabelt sich der Balken am Ende und trägt zwischen den Zinken einen dünnen, 3 cm langen Quarzfaden *e*, der etwa so dick wie der früher benutzte ist. Anfangs wurde der Haken *f* direkt an dem Faden befestigt, doch erfüllte dieses Modell nicht die gestellten Anforderungen. Wenn aber zwischen Haken und Torsionsfaden ein weiterer Quarzfaden *g* eingeschaltet wird, so werden die Einstellungen sehr konstant. Nur ist es notwendig, hierzu einen sehr feinen Faden zu verwenden, da z. B. bereits einer von 0,04 mm Durchmesser sich als zu dick erwies.

Geprüft wurde diese Schneide an einem Instrument, das bei einer Belastung von 1 mg etwa 330 Skt. ausschlagen würde. Hierbei wurde, wie bei allen folgenden Wägungen, vor und nach jeder Wägung der Nullpunkt bestimmt und das Mittel beider Ablesungen als wahrer Nullpunkt angesehen. Die wiederholte Wägung des gleichen Stückchens Platindraht gab die folgenden Werte, die die Konstanz der Einstellung erweisen.

Gewogen: 45,10; 45,09; 45,09; 45,10; 45,10; 45,10 Skt.

Mit dieser Schneide kann man also auf $3 \cdot 10^{-8}$ g genau wägen.

Das Schälchen, das 17 mg schwer ist, zeigt Fig. 1 *A*. Es wird mit dem Glasstabe beim Auf- und Abhängen an seiner unteren Schlinge erfaßt und mit der oberen in den Haken der Schneide *f* gehängt; etwas höher als dieser befindet sich ein zweiter *h*, der dazu dient, kleine Platingewichte in Form kreisrunder Schlingen

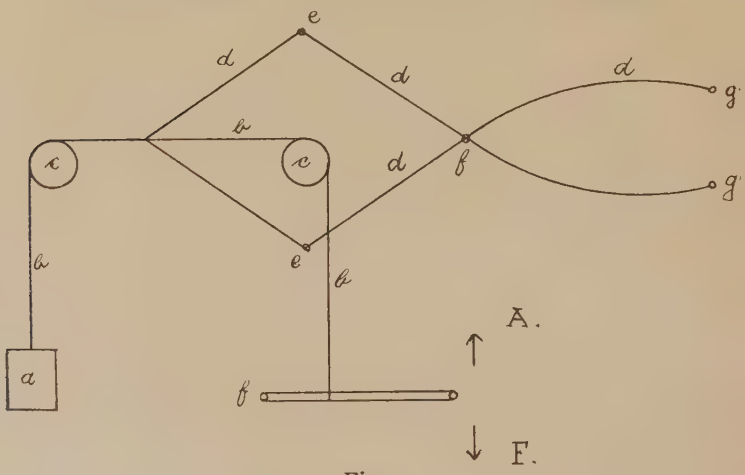


Fig. 3.

zu tragen. Wenn man nämlich ein etwas leichteres Schälchen verwendet, so kann man die Leerwägung mit Hilfe mehrerer solcher Gewichte machen, deren Schwere man vorher auf der Mikrowage bestimmt hat. Nach dieser Methode, die bereits von Steele benutzt wurde, ist es möglich, etwa 5 mg als Maximalbelastung aufzulegen.

Die Arretierung der Wage wurde so konstruiert, daß sie den Balken nur an einer Stelle, und zwar an seinem Ende, einklemmt (Fig. 1 *i*

und Fig. 3). Es wird dadurch erreicht, daß der Balken, der so an zwei Punkten unterstützt wird, nicht den Quarzfaden zerreißen kann. Außerdem wirkt sie indirekt, d. h. durch Umdrehen des äußeren Hebels *f* wird ein Gewicht *a* gesenkt, und dieses erst preßt die beiden Backen *g*, zwei kleine Vogelfedern, zusammen. Sie können also nicht zu fest angelegt werden, was auch ein Grund zu Beschädigungen wäre.

In einer Entfernung von 1,50 m vom Drehpunkt befindet sich die Skala, ein Meterstab mit Zahlen in Spiegelschrift. Da sie senkrecht steht, so ist sie leicht mit einer Glühbirne zu beleuchten, deren Aufhängefaden über zwei Rollen zu dem in die Nähe des Fernrohres hängenden Gegengewicht geführt ist. Mit diesem Gegengewicht kann man beim Ablesen die Lampe bequem an den Teil der Skala ziehen, der vom Spiegel reflektiert wird.

### 3. Ausführung einer Wägung.

Zur Kontrolle des Nullpunktes bedient man sich zweckmäßig nicht des leeren Schälchens, sondern eines Glaskörpers, wie er in Fig. 1 *B* abgebildet ist. Dieser ist annähernd so schwer wie das Schälchen, jedenfalls muß sein Gewicht im Bereiche der Skala liegen. Man kann so, während der Nullpunkt mit diesem Körper geprüft wird, die zu wägende Substanz auf das Schälchen bringen, was stets außerhalb der Wage geschieht, und erreicht eine Zeitersparnis. Da die Schwingungen sehr gedämpft sind, liest man erst ab, wenn die Wage zur Ruhe gekommen ist, nach etwa 3 Minuten. Zum Einführen von Schälchen, Kontrollgewichten und Elektroden in die Wage fertigt man sich einige

Glasstäbe an, die mit Köpfen, Haken oder Schlingen aus Glas oder Platin versehen sind (Fig. 1 *A* und *B*). Es arbeitet sich mit Pinzetten schlecht, und man tut daher gut, alle Gegenstände, an derartigen Handhaben hängend, in die Wage zu bringen. Sehr wichtig ist es, den Wagekasten gut trocken zu halten, wozu wir schließlich Phosphorpentoxyd verwandten, das täglich erneut wurde. Auch müssen Temperaturschwankungen während der Wägung vermieden werden, da sonst der Nullpunkt nicht konstant bleibt.

### 4. Eichung.

Da die Wage keine hinreichende Proportionalität zwischen Belastung und Ausschlag zeigte, so mußte sie im ganzen Bereich, in dem sie später benutzt wurde, geeicht werden. Dies geschah in folgender Weise: Die Zunahme des Ausschlages, die ein Gewicht *e*, ein dünner Platindraht, hervorruft, wenn er mit verschiedenen anderen, *a* bis *d*, zusammen gewogen wird, trägt man in die Kurve Fig. 4 *A* ein. Es ergaben sich hierbei die folgenden Zahlen (siehe Tabelle 1).

Wie man sieht, hat die Kurve zwischen 30 und 40 ein Minimum. Den Ausschlag von 30 bis 31 nennen wir nun einen normalen Skalenteil (= norm. Skt.), und da er im Minimum liegt, muß ein Gewicht, das ihn hervorrufen würde, an anderen Stellen der Skala einen größeren Ausschlag geben. Wir dürfen nun die Annahme machen, daß zwischen 30 und 40 die Ausschläge den Belastungen proportional sind, was, wie auch aus der Kurve hervorgeht, ohne merklichen Fehler gemacht werden kann.

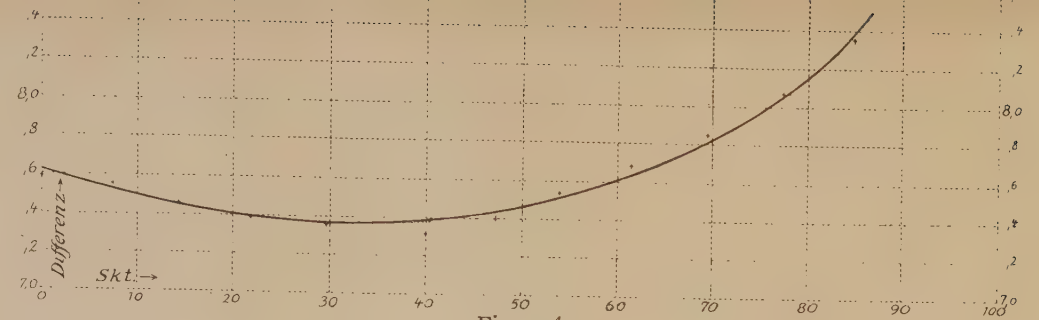
,4
,2
8,0
,8
,6
,4
,2
7,0
Differenz
Skt.
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

Fig. 4 *A*.

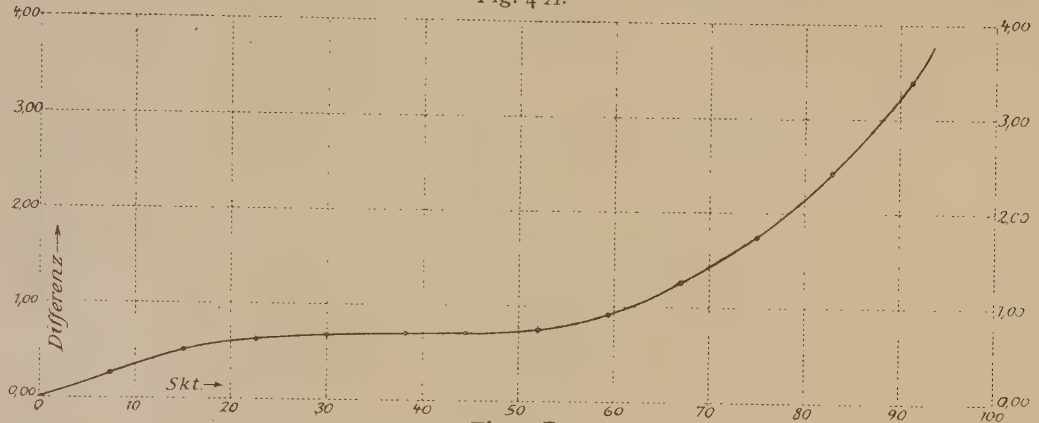
4,00
3,00
2,00
1,00
0,00
Differenz
Skt.
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

Fig. 4 *B*.

Tabelle 1.

| Gewicht | Ausschlag des Gewichtes | | Differenz |
|---|---|---|---|
| | ohne *e* | mit *e* | |
| — | 0,00 | 7,59 | 7,59 |
| *a* | 7,50 | 15,05 | 7,55 |
| *b* | 14,40 | 21,85 | 7,45 |
| *a* + *b* | 21,76 | 29,16 | 7,40 |
| *c* | 29,69 | 37,05 | 7,36 |
| *d* | 39,89 | 47,21 | 7,32 |
| *a* + *d* | 47,10 | 54,50 | 7,40 |
| *b* + *d* | 53,88 | 61,43 | 7,55 |
| *a*, *b*, *d* | 61,34 | 69,03 | 7,69 |
| *c* + *d* | 69,57 | 77,42 | 7,85 |
| *a*, *c*, *d* | 77,34 | 85,41 | 8,07 |
| *b*, *c*, *d* | 84,68 | 93,04 | 8,36 |

Hieraus ergibt sich, daß das Gewicht *e* 7,32 norm. Skt. wiegt. Um nun die eigentliche Eichungskurve Fig. 4 *B* zu erhalten, aus der man für jeden Ausschlag ersehen kann, wieviel von diesem zu subtrahieren ist, damit er auf normale Skalenteile reduziert wird, verfährt man wie folgt: Das Gewicht *e* schlägt vom Nullpunkt 7,59 Skt. aus, während es nur 7,32 norm. Skt. schwer ist. Im Punkt 7,59 der Eichkurve ist also die Differenz von 0,27 einzutragen. Wenn nun zu dem einen Gewicht *e* ein genau gleiches hinzugelegt würde, so müßte dieses um 7,55 Skt. weiter ausschlagen, wie man aus der Kurve Fig. 4 *A* entnehmen kann, denn die Ordinate zu 7,59 ist 7,55. Zusammen rufen 2 *e* also den Ausschlag 15,14 hervor, während der Wert von 2 *e* in norm. Skt. gleich $2 \cdot 7{,}32 = 14{,}64$ ist. Die an dieser Stelle anzubringende Differenz beträgt also 0,50. Wenn das Verfahren in gleicher Weise fort-

gesetzt wird, so erhält man die Zahlen der folgenden Tabelle 2:

Tabelle 2.

| Gewicht $e$ mal | Gemessene Skalenteile | Normale Skalenteile | Differenz |
|---|---|---|---|
| 1 | 7,59 | 7,32 | 0,27 |
| 2 | 15,14 | 14,64 | 0,50 |
| 3 | 22,58 | 21,96 | 0,62 |
| 4 | 29,97 | 29,28 | 0,69 |
| 5 | 37,32 | 36,60 | 0,72 |
| 6 | 44,64 | 43,92 | 0,72 |
| 7 | 52,00 | 51,24 | 0,76 |
| 8 | 59,50 | 58,56 | 0,94 |
| 9 | 67,15 | 65,88 | 1,27 |
| 10 | 74,95 | 73,20 | 1,75 |
| 11 | 82,94 | 80,52 | 2,42 |
| 12 | 91,22 | 87,84 | 3,38 |

Es ist zweckmäßig, die Eichung nur bis zum Minimum der Kurve Fig. 4 *A* so auszuführen, wie es hier beschrieben ist. Man kann die Eichkurve dann ebenfalls bis zu diesem Punkt zeichnen und aus ihr die wahren Werte der benutzten Gewichte *a* bis *d* feststellen. Kennt man diese, so lassen sich zu allen Kombinationen, die gewogen werden können, die entsprechenden norm. Skt. leicht berechnen. Der weitere Verlauf der Kurve Fig. 4 *B* ist also auf diese Weise etwas einfacher zu ermitteln. Bis nahe an Skalenteil 80 ist die Abweichung von der Proportionalität, wie man aus Kurve Fig. 4 *B* sieht, gering.

Im angeführten Beispiel wurden die bereits mitgeteilten Wägungen (Tabelle 1) gleichzeitig als Kontrolle der Eichung benutzt; die Tabelle 3 enthält die Werte der Gewichte *a* bis *e*,

die aus den in Tabelle 1 stehenden Ausschlägen mittels der Eichkurve berechnet wurden.

Tabelle 3.

| Gewicht | Gemessene Skalenteile | Normale Skalenteile |
|---|---|---|
| *a* | 7,50 | 7,23 |
| *b* | 14,40 | 13,92 |
| *e* | 29,69 | 29,01 |
| *d* | 39,89 | 39,17 |
| *e* | 7,59 | 7,32 |

Die einzelnen Kontrollwägungen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4.

| Gewichte | Ausschlag Skt. | Differenz Fig. 4 *B* | also norm. Skt. | Ber. aus Tab. 3 | Fehler |
|---|---|---|---|---|---|
| *a*, *e* | 15,05 | 0,50 | 14,55 | 14,55 | — |
| *a*, *b* | 21,76 | 0,61 | 21,15 | 21,15 | — |
| *b*, *e* | 21,85 | 0,81 | 21,24 | 21,24 | — |
| *a*, *b*, *e* | 29,16 | 0,68 | 28,48 | 28,47 | —0,01 |
| *c*, *e* | 37,05 | 0,72 | 36,33 | 36,33 | — |
| *a*, *d* | 47,10 | 0,72 | 46,38 | 46,40 | +0,02 |
| *d*, *e* | 47,21 | 0,72 | 46,49 | 46,49 | — |
| *b*, *d* | 53,88 | 0,79 | 53,09 | 53,09 | — |
| *a*, *d*, *e* | 54,50 | 0,80 | 53,70 | 53,72 | +0,02 |
| *a*, *b*, *d* | 61,34 | 1,00 | 60,34 | 60,32 | —0,02 |
| *b*, *d*, *e* | 61,43 | 1,01 | 60,42 | 60,41 | —0,01 |
| *a*, *b*, *d*, *e* | 69,03 | 1,39 | 67,64 | 67,64 | — |
| *c*, *d* | 69,57 | 1,40 | 68,17 | 68,18 | +0,01 |
| *a*, *c*, *d* | 77,34 | 1,92 | 75,42 | 75,41 | —0,01 |
| *c*, *d*. *e* | 77,42 | 1,93 | 75,49 | 75,50 | +0,01 |
| *b*, *c*, *d* | 84,68 | 2,59 | 82,09 | 82,10 | +0,01 |
| *a*, *c*, *d*, *e* | 85,41 | 2,67 | 82,74 | 82,73 | —0,01 |
| *b*, *c*, *d*, *e* | 93,04 | 3,63 | 89,41 | 80,42 | +0,01 |

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß der größte Fehler 0,02 Skt. ist, während der Durch-

schnitt unter 0,01 Skt. liegt. — Auf Gramm wird diese Wage in der bekannten Weise geeicht, indem man einen längeren Platindraht auf einer Analysenwage wägt, ihn zerschneidet und die einzelnen Stücke nacheinander auf der Mikrowage bestimmt.

Obige Eichung wurde an einer Wage ausgeführt, die mit 1 mg Belastung 80 Skt. ausschlug. Bei späteren Versuchen wurde durch Höherkitten des Spiegels die Empfindlichkeit der Wage noch weiter erhöht, und zwar so, daß 1 mg Belastung einen Ausschlag von 330 Skt. hervorgerufen hätte. Mit dieser Wage wurde eine Methode zur Mikroelektroanalyse ausgearbeitet und die an anderer Stelle mitgeteilte Untersuchung über die Reizstrommenge von Froschmuskeln ausgeführt.

## 5. Zusammenfassung.

Es wird eine Mikrowage beschrieben, die eine Maximalbelastung von $5 \cdot 10^{-3}$ g verträgt, und als geringstes Gewicht $3{,}3 \cdot 10^{-8}$ g zu wägen erlaubt, womit sie die empfindlichste der bisher bekannten Mikrowagen sein dürfte. Erreicht wurde diese hohe Empfindlichkeit hauptsächlich durch eine neue Art der Aufhängung des Wägeschälchens.

## Ueber Mikro-Elektroanalyse.

Bei der großen Verbreitung, die Mikromethoden in den letzten Jahren gefunden haben[1]), und der großen Zahl der wissenschaftlichen Aufgaben, die durch Mikro-Elektroanalyse entweder bequemer als bisher lösbar sind oder überhaupt erst in das Gebiet der lösbaren Aufgaben gerückt wurden, scheint es zunächst merkwürdig, daß eine solche Methode heute noch fast fehlt. Erst als diese Untersuchung nahezu beendet war, erschien eine kurze Mitteilung von Heinze[2]), die einen ersten Versuch einer Mikro-Elektroanalyse darstellt. Sie behandelt die Abscheidung des Quecksilbers aus gesättigter Kalomellösung, gibt also auch noch keine bei mehreren Metallen durchprobierte Methode. Der Grund der langsamen und späten Entwicklung der Mikro-Elektroanalyse liegt augenscheinlich in den experimentellen Schwierigkeiten, die ganz zu überwinden auch uns nicht gelungen ist. Wir übergeben die folgenden Versuche nur deshalb schon jetzt der Oeffentlichkeit, weil wenigstens zwei neue mikro-elektro-

---

1) Pregl, Mikro-Elementaranalyse; Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, Wiesbaden 1911; Fischer, Mikropolarisation, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **44**, 129 (1911); Burian-Drucker, Mikro-Molekulargewichtsbestimmung, Zentralbl. f. Physiol. **23**, Nr. 22 (1909); von Körösy, Mikrokalorimetrie, Zeitschr. f. physiol. Chem. **86**, 383 (1913), und viele andere.

2) Zeitschr. f. angew. Chemie **27**, 237 (1914). Hier findet sich auch ein Literaturverzeichnis.

analytische Bestimmungsmethoden gut ausprobiert sind und der Ausbruch des Krieges uns an der Fortsetzung dieser Untersuchung hinderte. Die zu diesen Versuchen benutzte Mikrowage wurde in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben.

### 1. Herstellung des Elektrolyten.

Es liegt in der Natur der Aufgabe, daß die zu den Analysen verwendeten Lösungen sehr wenig ausfällbares Metall enthalten und daß demnach geringe, durch Zusätze in die Lösung gebrachte Verunreinigungen bereits große Fehler verursachen müssen. Daher sind die Säuren des Handels als Zusatzelektrolyte für die Mikro-Elektroanalyse unbrauchbar. Sie enthalten stets von ihrer Darstellung oder Aufbewahrung her Spuren von Metallen, die zwar bei der Makroanalyse nicht in Betracht kommen, hier aber, wo die Menge der Flüssigkeit etwa ein Fünftel der sonst üblichen, die Empfindlichkeit dagegen das Tausendfache ist, sich sehr bemerkbar machen. So enthält zehnprozentige Schwefelsäure, die durch Verdünnen einer mit Bleisulfat gesättigten konzentrierten Säure hergestellt ist, in 20 ccm Säure rund 1 mg Blei.

Das beste Verfahren, diese Säuren zu reinigen, ist die Destillation in Glasgefäßen. Es wurde auch versucht, durch mehrtägiges Elektrolysieren die Verunreinigungen auszufällen, doch hatte diese Methode nicht den gewünschten Erfolg, zum Teil wohl deshalb, weil bei diesen Elektrolysen nicht gerührt wurde.

Angewandt: 20 ccm 2 n. Schwefelsäure.
Temperatur: $60^0$ bis $70^0$.
Stromstärke: 10 Milli-Amp.
Dauer: 2 Stunden.

| Behandlung der Säure | Zunahme der Kathode in $\mu g$ |
|---|---|
| nicht gereinigt . . . . . | 48,9 |
| 1 Tag elektrolysiert . . . . . | 10,3 |
| 6 Tage elektrolysiert . . . . . | 6,8 |
| destilliert . . . . . | 0,6 |
| destilliert . . . . . | 0,8 |

Auch Salpetersäure läßt sich durch einmaliges Destillieren in Glasgefäßen soweit reinigen, daß die durch Metallverunreinigung verursachten Fehler unter der zulässigen Grenze liegen. Wenn die Verunreinigungen gering sind, können sie einmal bestimmt und vom Resultat der mit dieser Säure gemachten Analyse abgezogen werden. In mehreren unten angeführten Fällen wurde so verfahren.

Von Vorteil ist es ferner auch, das Wasser, mit dem man verdünnt und auswäscht, vor dem Gebrauche noch einmal in Glasgefäßen zu destillieren.

Zahlreiche elektroanalytische Bestimmungsmethoden werden in Cyankaliumlösungen ausgeführt. Diese konnten nicht in die Mikroanalyse übernommen werden, da die Platinkathoden angegriffen werden, worauf übrigens schon Glaser[1]) aufmerksam machte. Nur ist bei Mikro-Elektroanalysen die Auflösung des Platins selbst bei geringer Stromdichte und tiefer Temperatur sehr störend, während bei Makroanalysen der hierdurch verursachte Fehler nicht mehr ins Gewicht fällt. Nachstehend seien einige Daten angegeben, die beweisen, wie schnell sich kathodisch polarisiertes Platin in Cyankalium löst.

1) Z. f. Elektroch. **9**, 11 (1908).

Elektrolyt: 1 g reinstes Cyankalium, in 30 ccm Wasser gelöst.

Stromstärke: 20 Milli-Amp.

Dauer: 2 Stunden.

| Temperatur ° C | Elektroden-durchmesser mm | Spannung Volt | Abnahme der Kathode $\mu$g |
|---|---|---|---|
| 25 | 0,1 | 4,8 | 54,2 |
| 65 | 0,1 | 3,8 | 57,3 |
| 25 | 0,02 | 4,8 | 317,8 |
| 65 | 0,02 | 3,8 | 273,4 |

Die Gewichtsabnahme ist also, wie zu erwarten, um so größer, je größer die Oberfläche der Elektroden ist.

Die zu den Analysen benutzten Metalllösungen wurden in der Weise hergestellt, daß eine berechnete Menge eines Salzes auf der Kuhlmannschen Wage abgewogen und auf 1 Liter gelöst wurde. Hiervon kamen bei jeder Bestimmung 10 ccm zur Verwendung. Diese Ausgangslösungen sind schon so verdünnt, daß die üblichen qualitativen Reaktionen versagen, bei Kupfer z. B. die Farbreaktionen mit Ammoniak oder Ferrocyankalium, bei Silber die Ausfällung mit Natriumchlorid. Uebrigens ließ sich auch in diesen Lösungen das Metall (Kupfer oder Silber) durch den Geschmack noch sicher nachweisen. Zur Erkennung der beendeten Ausfällung aber läßt sich die Geschmacksreaktion nicht verwenden, da bei der Elektrolyse stets freie Säure im Ueberschuß vorhanden ist. Es muß also bei jeder einzelnen Analysenart erst rein empirisch festgestellt werden, nach welcher Zeit die Abscheidung beendet ist.

## 2. Rührung des Elektrolyten.

Daß eine Elektroanalyse unter Bedingungen, unter denen sie beim Makroverfahren quantitativ verläuft, bei ruhendem Elektrolyten mikrochemisch in annehmbarer Zeit nicht ausführbar ist, beweisen folgende Versuche:

1. Kupferbestimmung nach dem Verfahren von Foerster[1]); makrochemisch gelingt die quantitative Abscheidung in 8 Stunden.

Angewandt: 194,7 $\mu$g Kupfer als Kupfersulfat.
Temperatur: 20 °.
Stromstärke: 10 Milli-Amp.
Spannung: 2 Volt.
Dauer: 16 Stunden.
Gefunden: 60,3 $\mu$g Kupfer.
45,2 $\mu$g „

2. Quecksilberbestimmung in salpetersaurer Lösung.

Elektrolyt: 4 ccm 1 n. Salpetersäure, auf 30 ccm aufgefüllt.
Angewandt: 73,4 $\mu$g Quecksilber als Quecksilberchlorid.
Temperatur: 20 °.
Stromstärke: 14 Milli-Amp.
Spannung: 3 Volt.
Dauer: 15 Stunden.
Gefunden: 43,7 $\mu$g Quecksilber.
41,7 $\mu$g „

Die abgeschiedene Menge beträgt also beim Kupfer trotz Anwendung der doppelten Zeit nur rund 25 %, beim Quecksilber rund 50 % der angewandten. Aus diesen Beispielen geht hervor, daß Mikro-Elektroanalysen ohne Rührvor-

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 39, 3029 (1906).

richtung sehr lange Zeit erfordern würden. Spätere Versuche zeigten, daß eine Makroanalyse bei ruhendem und eine Mikroanalyse bei bewegtem Elektrolyten etwa dieselbe Zeit beanspruchen, wenn in beiden Fällen nach der gleichen Vorschrift gearbeitet wird.

### 3. Ausspülung des Elektrolyten.

Eine weitere Schwierigkeit bietet die Entfernung der Wägekathode aus dem sauren Elektrolyten nach Beendigung der Elektroanalyse. Selbst wenn die Kathode bei eingeschaltetem Strome aus dem Bade gehoben und sofort abgespült wird, läßt sich nicht vermeiden, daß sich ein Teil des Niederschlages in der anhaftenden Säure löst, ehe man diese durch Eintauchen der Kathode in Wasser entfernen kann. Um zahlenmäßig den hierdurch entstehenden Fehler festzustellen, wurde eine mit Kupfer beschlagene Elektrode bei angelegter Spannung von 2 Volt in Schwefelsäure von Analysenkonzentration eingetaucht, herausgehoben, mit destilliertem Wasser und Alkohol gewaschen, getrocknet und wieder gewogen. Es hatten sich 13,8 $\mu$g Kupfer gelöst, was bei einer analysierten Menge von etwa 200 $\mu$g einen Fehler von 7 % ausgemacht hätte. Ein beim Silber in gleicher Weise angestellter Versuch ergab bei 88,6 $\mu$g niedergeschlagenem Metall eine Differenz von 4,2 $\mu$g, also einen Fehler von 5 %.

Diese Fehler liegen weit außerhalb der Fehlergrenze und sind deshalb wesentlich höher als bei Makrobestimmungen, weil hier die abgeschiedene Schicht 100 bis 200 mal dünner ist, so daß bei gleicher Angriffsfläche prozentual weit mehr abgelöst werden muß. Deshalb muß

man nach Beendigung der Elektrolyse erst den Elektrolyten durch destilliertes Wasser verdrängen und darf dann erst die Elektroden herausheben[1]).

### 4. Elektrodenformen,

Als Elektrodenmaterial diente Platin, das vor anderen Metallen den Vorzug hat, daß es sich sehr leicht reinigen läßt. Weder durch Glühen im Porzellantiegel noch durch Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure wurde das Gewicht der Platinelektroden in feststellbarer Weise, also um mehr als 1 $\mu$g, geändert.

Es wurden drei Elektrodenformen untersucht, Platinfolie mit angeschweißtem Aufhängedraht, Platindraht von 0,1 mm und solcher von 0,02 mm Durchmesser. Die Oberfläche des dickeren Drahtes beträgt etwa 0,34 qcm, die der Folie ist doppelt und die des dünneren Drahtes fünfmal so groß. Von diesen dreien haben sich nur die Elektroden aus dünnem Draht bewährt, während die beiden anderen, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, unbrauchbar sind[2]).

| Metall | Elektrode | Dauer Std. | Angewandt $\mu$g | Gefunden $\mu$g |
|---|---|---|---|---|
| Cu | Folie | $2^1/_2$ | 188,3 | 116,2 |
| „ | „ | $2^1/_2$ | 188,3 | 162,5 |
| Ag | „ | 6 | 88,6 | 83,4 |
| „ | „ | 6 | 88,6 | 81,9 |
| Hg | Dickdraht | 6 | 73,4 | 17,1 |
| „ | „ | 6 | 73,4 | 5,0 |

1) Ueber Waschvorrichtungen bei Makroanalyse siehe Classen, Quantitative Analyse durch Elektroanalyse, 5. Aufl., Berlin 1908, S. 119.

2) Näheres über die Ausführung dieser Bestimmungen siehe in Abschnitt 7.

Es wurden noch etwa 30 Analysen mit den Folie- und Dickdrahtelektroden unter wenig veränderten Bedingungen ausgeführt, die nicht zufriedenstellend ausfielen. In den meisten Fällen war das Metall schwammig ausgeschieden, was wohl auf zu hohe Stromdichte zurückzuführen ist. Aus diesem Grunde wurden bei den folgenden Versuchen nur noch die Dünndrahtelektroden benutzt.

### 5. Elektrodenbehandlung.

Die hohe Empfindlichkeit der benutzten Mikrowage erlaubte festzustellen, daß die als Elektroden verwandten Platindrähte ihr Gewicht bei verschiedener Vorbehandlung ändern. Durch einfaches Ausglühen im Porzellantiegel erhält man eine Gewichtskonstanz bis auf etwa 1 $\mu$g = 0,3 Skt.[1]), wie aus folgenden Zahlen hervorgeht. Die Elektroden wurden zwischen den einzelnen Wägungen 3 Minuten geglüht.

34,00 33,82 34,16 34,02 Skt.

Es wurde nun destillierte, 2 n. Salpetersäure elektrolysiert, und zwar wurde hierbei die Wägeelektrode teils als Anode, teils als Kathode benutzt und nach jeder Elektrolyse gewogen. Dies gab die in folgender Tabelle (S. 26) angegebenen Werte.

Aehnliche Versuche führten zu fast dem gleichen Ergebnis, nämlich, daß die Elektrode nach kathodischer Beladung um etwa 5 $\mu$g schwerer als nach anodischer Beladung ist. Da man durch Ausglühen und durch anodische Behandlung innerhalb der Fehlergrenze zu dem gleichen Gewicht kommt, so scheint erwiesen,

1) Skt. = Skalenteile.

| Spannung Volt | Wägeelektrode als | Zeit Minuten | Gewicht der Elektrode Skt. |
|---|---|---|---|
| 3 | Kathode | 180 | 35,30 |
| 3 | „ | 30 | 35,10 |
| 3 | „ | 30 | 35,37 |
| 3 | Anode | 10 | 33,91 |
| 3 | Kathode | 10 | 34,40 |
| 3 | „ | 30 | 35,50 |
| 3 | Anode | 10 | 34,18 |
| 2,2 | Kathode | 180 | 35,45 |
| 2,2 | „ | 30 | 35,32 |

daß diese Gewichtsdifferenz den Unterschied zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffbeladung darstellt.

Löst man ein auf der Kathode abgeschiedenes Metall in konzentrierter Salpetersäure auf und elektrolysiert nun reine Säure, so ändert die Elektrode ihr Gewicht nur innerhalb der Fehlergrenze. Man darf also eine derartige Elektrode ohne erneute kathodische Behandlung direkt zur nächsten Analyse verwenden. Neue oder zur Vertreibung von Verunreinigungen geglühte Elektroden müssen dagegen vorher durch Elektrolyse in destillierter Säure kathodisch bis zur Gewichtskonstanz aufgeladen werden.

Nach dem Auswaschen werden die Elektroden mit Alkohol abgespült und entweder im Trockenschrank bei 90 $^0$ oder im Vakuumexsikkator bei Zimmertemperatur getrocknet. Daß der absolute Alkohol des Handels hierzu unbrauchbar ist, zeigen die folgenden Versuche. Eine Elektrode wurde gewogen, in absoluten Alkohol getaucht, bei 90 $^0$ getrocknet und dann wieder gewogen. Mehrere hintereinander ausgeführte Bestimmungen ergaben:

8,65 9,35 9,40 9,50 9,66 9,34 9,60 9,78 Skt.

Die Elektrode nahm also ständig an Gewicht zu. Ähnliche Versuche und solche mit Vakuumtrocknung hatten das gleiche Ergebnis. Daß diese Gewichtszunahme von den im Alkohol vorhandenen Verunreinigungen herrührt, beweisen die folgenden mit destilliertem Alkohol ausgeführten Versuche, die vollkommen konstante Werte ergaben:

0,65 0,65 0,64 0,65 0,64 0,65 Skt.

Die gleiche Uebereinstimmung erhält man auch bei mit Wasserstoff beladenen Elektroden. Diese nehmen aber, wenn sie mehrere Stunden an der Luft liegen, merklich an Gewicht zu. Sie bleiben dagegen konstant, wenn sie in gereinigtem Alkohol 24 Stunden aufbewahrt werden. Auch bei Aufbewahrung im Vakuumexsikkator tritt die Gewichtszunahme nicht ein. Diese beruht also wahrscheinlich auf einer Wasserbildung aus dem Wasserstoff der Beladung und dem Sauerstoff der Luft.

In der Wärme leicht oxydierbare Metalle trocknet man am besten im Vakuumexsikkator. Beispielsweise mußte das Kupfer so behandelt werden, da eine mit Kupfer überzogene Elektrode nach 3 Minuten langem Erhitzen auf 90° etwa 0,70 Skt. schwerer wurde, dagegen im Vakuum konstant blieb. Mit Quecksilber beladene Elektroden trocknet man am besten im gewöhnlichen Exsikkator, in dem ein mit Quecksilber angefülltes Schälchen steht[1]), damit die Luft mit Quecksilberdampf gesättigt ist.

Die Hauptfehlerquelle der Mikro-Elektroanalyse bei Verwendung von Platinkathoden ist, daß diese bei erneuter kathodischer Aufladung

---

1) Z. f. Elektroch. 12, 889 (1906).

auch unter scheinbar ganz gleichen Versuchsbedingungen ihr Gewicht verändern. So schwankte das Gewicht einer Kathode bei sechs Versuchen unregelmäßig zwischen 35,10 und 35,50 Skt., zeigte also eine maximale Aenderung von 0,4 Skt., d. h. etwas über 1 $\mu$g.

Um eine bessere Gewichtskonstanz zu erzielen, wurden zwei gewogene, kathodisch beladene Elektroden über Nacht im Vakuumexsikkator gelassen. Am nächsten Morgen hatte die eine das gleiche Gewicht, die andere war nur um 0,01 Skt. leichter geworden. Diese Behandlung war also praktisch ohne Einfluß auf das Elektrodengewicht. Auch wurde bisher kein anderes Mittel zur Beseitigung dieser Fehlerquelle gefunden. Die Mobilmachung zwang uns, diese Untersuchung zu unterbrechen. So lange, bis diese Fehlerquelle beseitigt ist, würde man man zu Elektroanalysen besser eine Wage benutzen, die ungefähr zehnmal weniger empfindlich als die unsrige ist, doch mußten diese Bestimmungen mit dieser Wage gemacht werden, da eine andere, gleichzeitig ausgeführte Untersuchung eine derartig große Empfindlichkeit erforderte.

### 6. Apparatur.

Als alle diese Fehlerquellen erkannt waren, wurde schließlich die folgende Apparatur zu den Analysen benutzt.

Ein Becherglas *a* (Fig. 5) von etwa 40 ccm Inhalt hat zur Ausspülung des Elektrolyten einen Zufluß *b* und einen Ablauf *c*, die bei *l* mit Glashähnen versehen sind. Damit während der Dauer der Elektrolyse sich keine Flüssigkeit im Ansatzrohr befindet, wo sie für die Analyse

verloren gehen könnte, wird in dieses von *d* aus langsam Luft aus einem Gasometer eingepreßt. Der Behälter für das Spülwasser muß so viel destilliertes Wasser enthalten, daß die

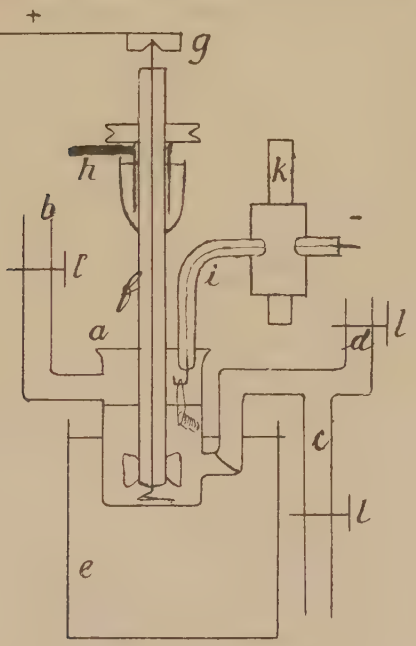


Fig. 5.

Stromstärke nach beendigtem Auswaschen auf weniger als 1 % ihres normalen Wertes zurückgedrängt ist. Hierzu ist etwa $^1/_2$ Liter erforderlich. Das Elektrolysiergefäß steht in einem Wasserbad oder größeren Becherglas *e*, da man bei manchen Bestimmungen zweckmäßig bei höherer oder tieferer Temperatur arbeitet. Die

Anode *f* dient gleichzeitig als Rührer und ist deshalb mit vier Glasflügeln versehen. Die Stromzuführung erfolgt mittels des Schleifkontaktes *g*, der mit dem in den Elektrolyten eintauchenden, eingeschmolzenen Platindraht in leitender Verbindung steht. Der Rührer läuft in einer Führung *k*, die zur Verringerung des Reibungswiderstandes in Paraffinöl ruht. Hierdurch wird gleichzeitig auch ein gleichmäßigerer Gang des Rührers erzielt. Die Kathode hängt an einem Platinhäkchen, das in eine rechtwinklig gebogene Glasröhre *i* eingeschmolzen ist. Diese führt leicht beweglich durch einen Korken, der sich seinerseits ebenfalls an einem Glasstab *k* bewegen läßt. Dieses Stativ hat vor anderen den Vorzug, daß man, ohne schrauben zu müssen, die Stellung der Elektrode mit einem Handgriff beliebig verändern kann.

Während eines Versuches wird das Elektrolysiergefäß mit einer mehrfach durchbohrten runden Glasplatte bedeckt, die längs eines Durchmessers in zwei Teile zerschnitten ist.

Zur Herstellung der Wägekathode dient Platindraht von 0,05 mm Durchmesser. Derartiger Draht vom gleichen Gewicht wie das Wägeschälchen (17 mg) ist etwa 2,70 m lang. Man schneidet ein etwas größeres Stück ab, wickelt es auf einen Glasstab und zieht das Schälchen vorsichtig herunter. An einer ausgezogenen Windung wird die Elektrode aufgehängt. Sie wird nun durch Abschneiden kleiner Stücke vom Ende der Spule so tariert, daß die Mikrowage, wenn an Stelle des Wageschälchens die Kathode aufgehängt ist, auf den Anfangspunkt der Skala einspielt.

Der Kontakt ist vollständig, so lange der Rührer in Bewegung ist, doch wird die Sicherheit der Stromzuführung wesentlich erhöht, wenn man beim Aufhängen die Windung nicht einfach, sondern doppelt um den Stativdraht schlingt.

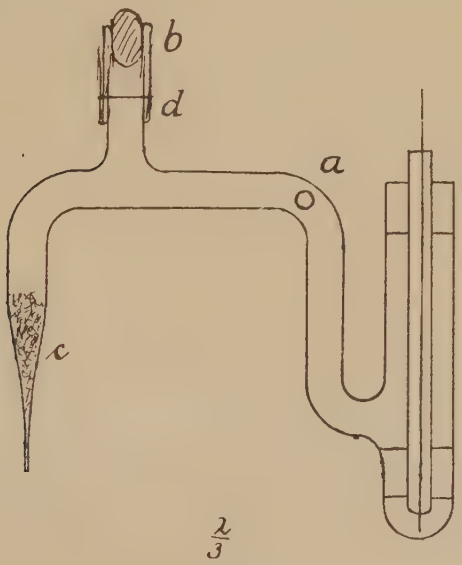


Fig. 6.

Einige Analysen wurden unter Kontrolle des Kathodenpotentials durchgeführt. Zur Messung desselben wurde als Kalomel-Normalelektrode die in Fig. 6 abgebildete Form gewählt. Die in den Elektrolyten zu tauchende Kapillare ist an der Erweiterungsstelle *c* mit Glaswolle gefüllt, damit etwa eindringende Luftblasen festgehalten werden. Durch Herunterdrücken des

Glasstabes *b*, der das Schlauchstück *d* verschließt, kann man diese zurücktreiben und die Röhre durch leichtes Ansaugen wieder mit Kaliumchloridlösung füllen. Die Normalelektrode wird ähnlich wie die Kathode durch einen zur Zeichenebene senkrechten Glasstab *a* gehalten. Als Nullinstrument dient ein direkt zeigendes Galvanometer, im übrigen gleicht die Schaltung der von Classen[1]) angegebenen.

### 7. Analysenbeispiele.

#### a) Kupfer aus schwefelsaurer Lösung.

Manche Verfahren der Makroanalyse lassen sich direkt für mikroanalytische Bestimmungen verwenden. Nur ist, wie schon erwähnt, die Versuchsdauer hier bedeutend länger und muß in jedem einzelnen Falle besonders festgestellt werden.

Elektrolyt: 10 ccm 2 n. $H_2SO_4$ + 0,1 g Harnstoff auf 30 ccm aufgefüllt.
Angewandt: 188,3 $\mu$g Kupfer als Kupfersulfat.
Temperatur: 60 bis 70 °.

| Spannung Volt | Stromstärke Milli-Amp. | Dauer Minuten | Gefunden $\mu$g |
|---|---|---|---|
| 2,2 | 10 | 60 | 176,6 |
| 2,4 | 12 | 70 | 173,2 |
| 2,0 | 8 | 120 | 188,4 |
| 2,2 | 10 | 120 | 188,2 |
| 2,2 | 10 | 120 | 188,3 |
| 2,4 | 12 | 120 | 188,4 |
| 2,4 | 12 | 120 | 188,3 |
| 2,4 | 12 | 120 | 188 3 |
| 2,8 | 16 | 120 | 203,0 |
| 3,0 | 20 | 120 | 198,4 |

1) L. c. S. 138.

Bei den zwei ersten Analysen war die Versuchsdauer zu kurz. Bei den beiden letzten sind die Niederschläge infolge zu hoher Stromdichte schwammig und hatten sich an der Luft teilweise oxydiert. Die mittleren Bestimmungen geben brauchbare Resultate.

Die beiden folgenden Analysen sind unter sonst gleichen Bedingungen mit der reinen Schwefelsäure des Handels gemacht. Die Verunreinigung dieser Säure wurde jeweils zuerst durch Elektrolyse bestimmt und von der gefundenen Menge abgezogen.

Elektrolyt, angewandte Menge, Temperatur wie oben.
Spannung: 2,2 Volt.
Stromstärke: 10 Milli-Amp.
Dauer: 2 Stunden.

| Gefunden μg | Verunreinigung μg | Differenz μg |
|---|---|---|
| 206,6 | 17,6 | 189,0 |
| 205,2 | 17,0 | 188,2 |

Auch diese Elektroanalysen gaben also befriedigende Resultate.

### b) Kupfer aus salpetersaurer Lösung.

Einfacher gelingt die Bestimmung des Kupfers aus salpetersaurer Lösung nach dem Verfahren von Luckow[1]). Hierbei muß kathodische Wasserstoffentwicklung vermieden werden[2]). Dies läßt sich zweckmäßig durch Kontrolle des

1) Zeitschr. f. analyt. Chemie 8, 23 (1869).
2) Fischer, Elektroanalytische Schnellmethoden, S. 40.

Kathodenpotentials erreichen. Bei Anwendung einer Kalomel-Hilfselektrode mit 1 n. Kaliumchloridlösung, deren Spannung gegen die Wasserstoff-Normalelektrode 0,28 Volt beträgt, läßt sich nach der Nernstschen Formel unter Berücksichtigung der Ueberspannung leicht berechnen, daß die Kathode mindestens 0,23 Volt negativer als die Kalomel-Normalelektrode sein muß, wenn die Abscheidung des Kupfers quantitativ sein soll. Hierbei ist zugrunde gelegt, daß die Abscheidung beendet ist, wenn die Molionenkonzentration auf den $10^{10}$. Teil der 1 n. Lösung gesunken ist. Wasserstoffentwicklung tritt erst auf, wenn dieser Spannungsunterschied 0,51 Volt übersteigt. Aus der folgenden Tabelle ist ersichtlich, daß die Ausfällung in den eben angegebenen Grenzen quantitativ verläuft. Bei höherem Kathodenpotential sehen die Niederschläge schwarz aus.

Elektrolyt: 10 ccm 2 n. $HNO_3$ + 20 ccm Wasser.
Temperatur: 90 °.
Dauer: 2 bis 3 Stunden.

| Spannung Volt | Kathodenpotential | Stromstärke Milli-Amp. | Angewandt μg | Gefunden μg |
|---|---|---|---|---|
| 1,7 | | 6 | 188,3 | 168,9 |
| 1,7 | | 6 | 188,3 | 162,2 |
| 2,0 | | 10 | 188,3 | 187,6 |
| 2,0 | | 10 | 188,3 | 189,0 |
| | — 0,45 | 10 | 94,2 | 94,1 |
| | — 0,50 | 14 | 94,2 | 93,8 |
| | — 0,50 | 14 | 94,2 | 94,0 |
| | — 0,60 | 18 | 94,2 | 98,6 |
| | — 1,05 | 25 | 94,2 | 53,5 |
| | — 1,05 | 25 | 94,2 | 49,8 |

Die gleichen Bestimmungen mit gewöhnlicher Salpetersäure und Ermittlung ihrer Verunreini-

gung durch Elektroanalyse der Säure ergaben die folgenden, ebenfalls befriedigende Resultate.

Elektrolyt, Temperatur, Dauer wie oben.
Angewandt: 188,3 $\mu$g Cu.
Spannung: 2,0 Volt.
Stromstärke: 10 Milli-Amp.

| Gewogen $\mu$g | Verunreinigung $\mu$g | Differenz $\mu$g |
|---|---|---|
| 191,5 | 2,8 | 188,7 |
| 191,4 | 2,8 | 188,6 |
| 191,6 | 2,8 | 188,8 |
| 191,0 | 2,8 | 188,2 |

c) Silber aus salpetersaurer Lösung.

Etwas schwieriger gestaltet sich die Ausscheidung des Silbers nach der Methode von Küster und von Steinwehr[1]). Die Spannung des Bades soll hierbei nicht über 1,38 Volt wachsen. Die Bestimmung erfordert makroanalytisch ohne Rührung 6 bis 8 Stunden und läßt sich mikroanalytisch mit Rührung in der gleichen Zeit ausführen.

Eine Versuchsdauer von 5 Stunden ist, wie der erste Versuch zeigt, zu gering. Ebenso erhält man bei einer Gesamtspannung von über 1,38 Volt, wie aus den beiden letzten Versuchen hervorgeht, schlechte Ergebnisse. Die mittleren Versuche beweisen, daß unter diesen Bedingungen die Ausfällung quantitativ ist.

Elektrolyt: 2 ccm 2 n. $HNO_3$ + 1 ccm Alkohol mit Wasser auf 30 ccm aufgefüllt.
Angewandt: 88,6 $\mu$g Silber als Silbernitrat.
Temperatur: 50 bis 60 °.

1) Z. f. Elektroch. **4**, 451 (1897).

| Zeit Stunden | Stromstärke Milli-Amp. | Spannung Volt | Kathoden-potential Volt | Gefunden $\mu g$ |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 4 | 1,35 | | 85,9 |
| 6 | 4 | 1,35 | | 88,5 |
| 8 | 4 | 1,35 | | 88,8 |
| 7 | 4,5 | | — 0,10 | 89,4 |
| 7 | 4,5 | | — 0,10 | 88,8 |
| 8 | 4,5 | | — 0,08 | 88,6 |
| 8 | 4,5 | | — 0,08 | 88,9 |
| 8 | 6 | 1,45 | | 79,8 |
| 8 | 14 | 2,50 | | 72,0 |

### d) Quecksilber aus salpetersaurer Lösung.

Elektrolyt: 2 ccm 2 n. $HNO_3$ + 28 ccm Wasser.

Angewandt: 73,4 $\mu g$ Quecksilber als Quecksilberchlorid.

Temperatur: 0 °.

Gesamtspannung: 3 Volt.

Kathodenpotential: — 1,20 Volt.

Stromstärke: 10 Milli-Amp.

| Dauer in Stunden | Gefunden $\mu g$ |
|---|---|
| 4 | 68,6 |
| 4 | 69,6 |
| 6 | 73,7 |
| 7 | 74,4 |
| 8 | 73,5 |
| 8 | 73,7 |
| 8 | 73,1 |

Die ersten beiden Versuche zeigen, daß die Ausfällung nach 4 Stunden noch nicht quantitativ ist, die folgenden geben befriedigende Resultate.

## 8. Zusammenfassung.

Es wurden Methoden zur mikroelektroanalytischen Bestimmung von Kupfer, Silber und Quecksilber ausgearbeitet, die noch einen Gehalt von 5 mg im Liter mit einem Fehler von $^1/_2$ % festzustellen erlauben. Dieser relativ große Fehler ist dadurch bedingt, daß es bisher nicht gelang, Elektroden von konstantem Gewicht herzustellen. Das Gewicht der Platinelektroden, die zu obigen Versuchen dienten, schwankte infolge der Verschiedenheit der Gasbeladung (vielleicht auch Oxyd- und Hydridbildung) in den oben genannten Grenzen. Alle anderen Fehlerquellen, die anfänglich große Abweichungen verursachten, wie Verunreinigungen der Zusatzelektrolyte, Unvollständigkeit der Ausfällung, schwammige Abscheidung des Metalles und Veränderung des Metallniederschlages nach der Beendigung der Elektrolyse wurden beseitigt. Die folgenden Methoden können am meisten empfohlen werden.

### 1. Kupferbestimmung.

Zusatzelektrolyt: 10 ccm 2 n. Salpetersäure.
Temperatur: 90 °.
Spannung: 2 Volt.
Stromstärke: 10 Milli-Amp.
Mindestdauer: 2 Stunden.

### 2. Silberbestimmung.

Zusatzelektrolyt: 2 ccm 2 n. Salpetersäure und 1 ccm Alkohol.
Temperatur: 50 bis 60 °.
Spannung: 1,35 Volt.
Stromstärke: 4 Milli-Amp.
Mindestdauer: 6 Stunden.

3 Quecksilberbestimmung.

Zusatzelektrolyt: 2 ccm 2 n. Salpetersäure.
Temperatur: 0 °.
Spannung: 3 Volt.
Stromstärke: 10 Milli-Amp.
Mindestdauer: 6 Stunden.

Diese Untersuchung wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Riesenfeld in der Zeit vom Sommersemester 1913 bis zum Sommersemester 1914 in der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums ausgeführt. Ich mußte sie am Mobilmachungstage (2. August 1914) abbrechen, da ich mich als Kriegsfreiwilliger meldete. Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. Riesenfeld für seine Anregung und Unterstützung zu danken.